

**МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСІВ ПРОМИСЛОВОГО ОБЛАДНАННЯ**

УДК 538.95, 543.068.5, 544.542

Огурцов А.Н.

**РАДИАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ МОДЕЛЬНЫХ  
КРИСТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОННЫМИ ВОЗБУЖДЕНИЯМИ:  
5. МОДИФИКАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК  
ВОЗБУЖДЕНИЕМ ВНУТРИАТОМНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК**

Радиационные технологии, в которых энергия электронных возбуждений конвертируется в структурные нарушения кристаллической решетки, являются одновременно и одним из наиболее эффективных способов контролируемых изменений структуры криокристаллов [1–4], и комплексным аналитическим методом, позволяющим осуществлять в реальном времени мониторинг состояния облучаемого образца [5,6], что в совокупности позволяет наметить пути решения задачи управляемой модификации материалов электронными возбуждениями, моделируя промышленные процессы на кристаллических пленках криокристаллов [7].

Возбуждение электронной подсистемы атомарных криокристаллов в области валентных состояний приводит к формированию широкого набора свободных и локализованных заряженных (электроны и дырки) и нейтральных (экситоны) электронных возбуждений [8]. Настоящая работа завершает цикл работ [1–4] и посвящена обсуждению процессов модификации молекулярных криокристаллических пленок атмосферных газов CO, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, стимулированных фотовозбуждением внутриатомных электронных оболочек. В предыдущих статьях подробно обсуждались радиационно-индуцированные неупругие процессы, завершающиеся формированием стабильных точечных дефектов по Френкелю в объеме кристалла [1–3] или десорбцией молекул и атомов с его поверхности [4]. В большинстве молекулярных криокристаллов локализация электронных возбуждений вблизи поверхности стимулирует разрыв, прежде всего, относительно слабых межмолекулярных связей, образуемых в большинстве случаев дисперсионными (ван-дер-ваальсовыми) силами, и сопровождается десорбцией молекул, образующих криокристалл [9]. Исследование же процессов, приводящих к разрыву сильной внутримолекулярной связи, зачастую имеющей ковалентный характер, в значительной степени затруднено необходимостью локализовать необходимое количество энергии в объеме порядка элементарной ячейки на время, за которое происходит молекулярная диссоциация.

Для исследования процессов диссоциации ковалентной внутримолекулярной связи мы использовали метод "молекулярного скальпеля" [10] – селективного фотовозбуждения с помощью синхротронного излучения *K*-оболочек атомов, образующих молекулы. Кроме того, использование молекулярных пленок, адсорбированных на металлических подложках, позволило, вследствие большой плотности молекул и их однозначной ориентации, провести эффективные поляризационные исследования, что крайне затруднено при проведении аналогичных исследований в газовой фазе. Разрыв межатомной связи вследствие селективного фотовозбуждения электронных *K*-оболочек является относительно новым перспективным методом исследования десорбции стимулированной электронными переходами [4]. *K*-оболочки, особенно в гетероядерных молекулах, исходно являются локализованными, позволяя селективно возбуждать определенный атом в молекуле. Проведенные в последние годы исследования десорбции с поверхности различных веществ показали, что возбуждение *K*-оболочек эффективно сти-

мулирует диссоциацию и десорбцию [11]. В большинстве случаев релаксация дырки в *K*-оболочке приводит к образованию дважды (или даже многократно) возбужденных валентных состояний, которые хорошо локализованы и, если валентные дырки образовались в связывающих молекулярных орбиталях, являются сильно антисвязывающими. Антисвязывающий характер возбужденного состояния еще более усиливается, если его формирование сопровождается переносом электронов из металлической подложки в свободные состояния антисвязывающих орбиталей адсорбата.

Для экспериментального изучения фотостимулированной десорбции (ФСД) с поверхности криогенных пленок, конденсированных на металлических подложках, необходимы соответствующее оборудование и методики. При этом необходимо заметить, что в хорошо изученных процессах фотофрагментации в газовой фазе или на поверхности диэлектриков, где отсутствуют (или чрезвычайно слабы) процессы нейтрализации образующихся заряженных фрагментов, доминируют ионные продукты реакции [4]. Однако в случае ФСД хемисорбированных или физадсорбированных пленок на металлических подложках ситуация совершенно иная. В большинстве случаев, ионные фрагменты преобладают только для "экзотических" многоэлектронных финальных состояний с очень низкими сечениями возбуждения. Для однодырочных и даже для двухдырочных состояний продукты десорбции – молекулы или фрагменты молекул – образуются в нейтральном состоянии. Поскольку эти каналы возбуждения составляют доминирующую часть и, следовательно, являются наиболее важными для любого технологического использования, необходимо разрабатывать высокочувствительные детекторы нейтральных частиц.

Для детектирования нейтральных частиц, десорбирующих с поверхности молекулярных криокристаллических пленок, нами был разработан криогенный квадрупольный масс-спектрометр с ионизацией исследуемых продуктов десорбции электронной бомбардировкой [12]. Одновременно с помощью детектора быстрых электронов, на сетку которого подавался задерживающий потенциал 350 В, записывались спектры парциального выхода (ПВ) электронов (ПВ-спектры). При этом регистрировались только быстрые электроны, эмитированные образцом вследствие ионизации *K*-оболочек атомов, и не учитывались медленные – эмитированные валентными оболочками в электронных релаксационных каскадах. Поэтому, в диапазонах энергий фотовозбуждения *K*-оболочек атомов, стимулирующих десорбцию, ПВ-спектры электронов фактически представляли собой спектры фотопоглощения. Использование нового криогенного квадрупольного масс-спектрометра позволило значительно увеличить отношение сигнал-шум при детектировании десорбирующих фрагментов. На рис. 1 показаны ПВ-спектры фотоэлектронов и ФСД-спектры ионов и нейтралей из мономолекулярных пленок монооксида углерода СО на поверхности меди Cu(111) и рутения Ru(001) [13]. Чтобы упростить сравнение, все энергии возбуждения отнесены к энергии  $\pi$ -резонанса (532,6 эВ), которая принята за нулевую.

Синхротронное излучение плоскополяризовано в плоскости накопительного кольца. В монослоях СО и N<sub>2</sub> на металлических подложках молекулы ориентированы перпендикулярно поверхности подложки. Поэтому, ориентируя подложку перпендикулярно электрическому вектору  $\vec{E}$  или располагая ее так, чтобы вектор  $\vec{E}$  лежал в плоскости подложки можно селективно возбуждать молекулярные связи, ориентированные вдоль оси молекулы или перпендикулярные ей. Поворачивая криостат с образцом вдоль оптической оси канала синхротрона можно было ориентировать вектор  $\vec{E}$  целиком в плоскости подложки ( $A_{xy}$ -поляризация) или нормально к плоскости подложки ( $A_z$ -поляризация). Молекулы СО адсорбируются перпендикулярно подложке так, что

атом углерода расположен ближе к подложке. На рис. 1 представлены только спектры для  $A_{XY}$ -поляризации с вектором  $\vec{E}$  перпендикулярным к молекулярным осям, поскольку именно в этой геометрии проявляется максимальное число резонансов по сравнению с  $A_Z$ -поляризацией. CO/Ru(001) выращивался непосредственно на (001) плоскости Ru подложки, а CO/Cu(111) – на (111) ориентированном слое Cu, эпитаксиально выращенном на Ru-подложке.

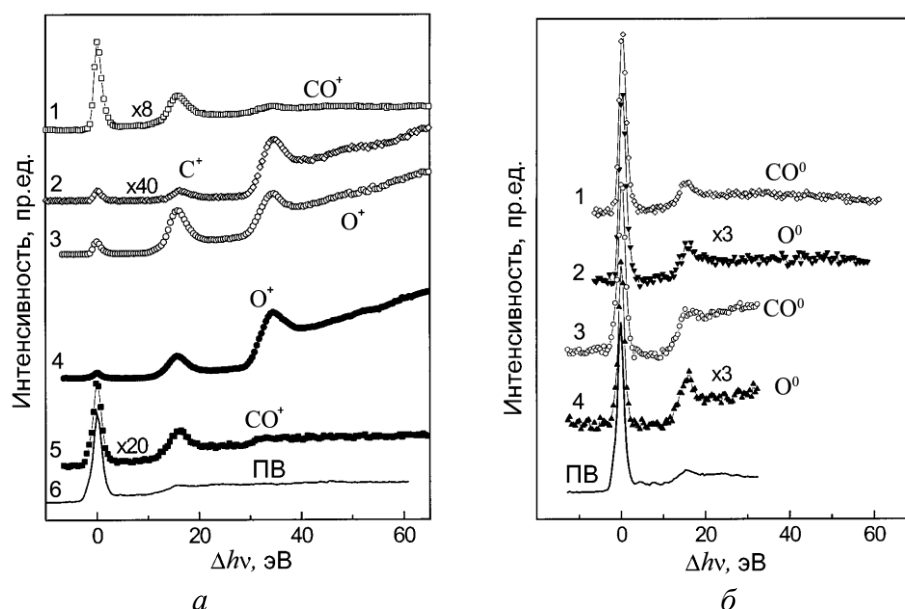


Рисунок 1 – Спектры парциального выхода (ПВ) электронов и десорбции частиц при фотовозбуждении в области O1s:  
 а – десорбция ионов: 1, 2, 3 – от CO/Cu(111); 4, 5 – CO/Ru(001),  
 б – десорбция нейтралей: 1, 2 – от CO/Cu(111); 3, 4 – от CO/Ru(001)

Системы CO/Ru(001) и CO/Cu(111), а также система N<sub>2</sub>/Ru(001), которая будет рассмотрена ниже, были выбраны, поскольку они представляют в широких пределах связи различной силы между адсорбатом и подложкой и при этом имеют подобные электронные состояния. CO и N<sub>2</sub> – изоэлектронные молекулы, главным образом характеризующиеся их различной симметрией. Переходя от одной системы к другой, электронная природа связи адсорбата с поверхностью подложки изменяется только количественно. Связь в случае CO/Ru(001) довольно сильная и термодесорбция завершается только при 640 К, в то время, как в случае N<sub>2</sub>/Ru(001) связь слабее (термодесорбция завершается при 120 К), что определяет требования к температуре подложки – ниже 85 К для необратимого формирования адсорбированного образца [9]. Хемисорбционная связь CO/Cu более сильная, чем для N<sub>2</sub>/Ru, но намного более слабая, чем для CO/Ru. И для Ru и Cu подложек, фотопоглощение, индикатором которого является спектр фотоэлектронов (ПВ-спектр), происходит главным образом в [O1s]2π-резонансе. [O1s]6s-"shape"-резонанс невидим при  $A_{XY}$ -поляризации [14]. Дополнительный максимум появляется в ионных спектрах, особенно для фрагментов O<sup>+</sup> и C<sup>+</sup> на 36 эВ выше π-резонанса [15]. Эта особенность была отнесена к 3h3e состоянию с π-симметрией ([O1s]1π2)2π<sup>3</sup>) [4]. В спектрах фотоэлектронов эта особенность отсутствует из-за её малого сечения возбуждения. Но в спектрах выхода десорбции ионов молекулярных фрагментов она достаточно интенсивна и для Ru, и для Cu подложек (рис. 1(а)).

Возбуждения  $2h2e$  и  $3h3e$  являются антисвязывающими как для внутримолекулярной связи, так и для связи молекула-металл, хотя диссоциация внутримолекулярной связи превалирует. Сравнивая абсолютные выходы  $CO^+$  и  $O^+$  можно сделать вывод, что десорбция молекулярных ионов имеет исключительно низкую интенсивность. В  $\pi$ -резонансе (то есть при энергии фотонов, где сечение возбуждения максимальное) оба ФСД-спектра имеют сравнимую интенсивность, в то время как  $O^+$  имеет значительно большую интенсивность при больших энергиях, где поглощение фотонов по меньшей мере на два порядка слабее. Сравнивая формы ФСД-спектров для Ru- и Cu-подложек, мы находим, что многоэлектронные возбуждения слабее выражены для случая более слабой связи CO/Cu. Очевидно, в этом случае исходные и конечные состояния имеют меньший наклон диссоциативных термов, и, следовательно, меньшее количество избыточного положительного заряда на CO необходимо для инициации ионной десорбции от Cu. Это лучше всего проявляется в спектрах десорбции  $C^+$ , которые для случая CO/Cu показывают, что десорбция происходит даже при  $\pi$ -резонансном возбуждении, в то время как для случая CO/Ru сигнал пренебрежимо мал ниже  $3h3e$  состояний [4]. Меньшая степень экранирования на Cu вследствие более низкой плотности электронов на Ферми уровне допускает десорбцию C-ионных фрагментов, которые в случае Ru десорбируют только как нейтралы.

Десорбция нейтралей  $CO^0$ ,  $O^0$  и  $C^0$  обнаружена и от CO/Ru и от CO/Cu (рис. 1(б)). В  $\pi$ -резонансе интенсивность сигнала  $CO^0$  больше чем интенсивность сигнала  $O^0$  в 3,5 раза для Ru, и в 2,8 раза для Cu. Форма этих спектров повторяют форму спектра фотоэлектронов, при этом  $\pi$ -резонанс является наиболее выраженной особенностью, а  $2h2e$  состояния более выражены по сравнению со ПВ-спектром [15]. Относительное усиление незначительно для  $CO^0$ , но большее для фрагментов  $O^0$ . Сравнивая случаи Ru и Cu подложек, мы обнаружили аналогичное поведение, как и в случае ионов (рис. 1(а)). Усиление меньше для Cu чем для Ru. Это является следствием более сильной связи и более сильного спаривания для переходного металла Ru, который более эффективно гасит разрыв связей по сравнению с Cu. Для Ru, также как для Cu,  $3h3e$  состояния не проявляются в десорбции нейтралей.

Сравнение полученных результатов с результатами для пленок  $N_2/Ru(001)$  позволило уточнить картину десорбции молекулярных фрагментов [13]. Спектры выхода фотодесорбции нейтралей и ионов с мономолекулярных пленок  $N_2/Ru(001)$  представлены на рис. 2. За начало шкалы фотонных энергий выбрано положение  $\pi$ -резонанса (необходимо добавлять 399,5 эВ, чтобы получить абсолютные значения фотонных энергий). Так же как для случая CO, было обнаружено, что ФСД-спектры нейтралей и ПВ-спектры подобны, однако не во всех деталях.  $\pi$ -резонанс – самая интенсивная особенность, а пики ниже 20 эВ, которые преобладают в спектрах ионов (рис. 2(а)), отсутствуют в спектрах нейтралей. Выше  $\pi$ -резонанса в спектре  $N^0$  появляются два максимума при 10 и 14 эВ, которые, очевидно, могут быть отнесены к  $2h2e$ -валентным возбуждениям. Вычисления Årneberg для изолированной  $N_2^0$  молекулы предсказали ряд  $2h2e$  состояний вблизи  $N1s^{-1}$  порога, в области от 9,5 до 11,9 эВ, выше  $\pi$ -резонанса, при энергиях 14 эВ, 17 эВ и в диапазоне от 19 до 23 эВ [16].

ФСД-спектры  $N^+$  и  $N^{2+}$  ионов от  $N_2/Ru(001)$  значительно отличаются от ПВ-спектров или спектров выхода десорбции нейтралей (рис. 2(б)). Десорбция  $N_2^+$  чрезвычайно слаба и полностью отсутствует в  $\pi$ -резонансе.  $\pi$ -Резонанс и два  $2h2e$  состояния чрезвычайно слабо проявляются в спектрах в  $N^+$  и становятся различимыми только после значительного увеличения в этой области. Десорбция  $N_2^+$  отсутствует в этом диапазоне. Сильное увеличение десорбции  $N^+$  и  $N^{2+}$  начинается при 20 эВ с широкими мак-

симулами вокруг 26 и 38 эВ, и ступенями на 460 и 481 эВ (в абсолютных фотонных энергиях). Эти ступени появляются вследствие возбуждения 3р уровней Ru. Сравнивая данные для  $N_2$  и CO, сильное увеличение выхода десорбции ионов вокруг 20 эВ можно объяснить как начало формирования 3h-состояний. К сожалению, до настоящего времени соответствующие расчеты не проведены. Предложенная интерпретация ступеней в спектрах означает, что пороги образования 3h конфигурации более низкие в  $N_2$ , чем в CO. Это представляется разумным, поскольку 2h2e конфигурации также появляется при значительно более низких энергиях, чем в CO.

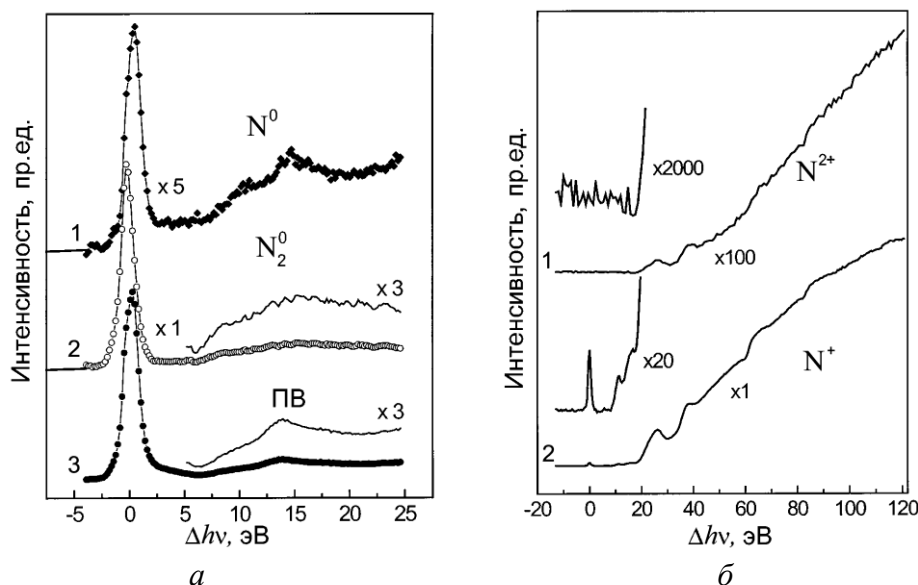


Рисунок 2 – Спектры парциального выхода электронов и десорбции фрагментов от  $N_2/Ru(001)$  при фотовозбуждении в области N 1s: а – десорбция нейтралей, б – десорбция ионов

На спектрах выхода нейтралей с  $N_2/Ru(001)$  (рис. 2(а)) видно, что форма спектров в области  $\pi$ -резонанса различна для различных частиц. Эти различия были изучены при более высоком спектральном разрешении. На рис. 3 представлен ПВ-спектр и спектры десорбции  $N^+$ ,  $N^0$  и  $N_2^0$ , полученные от  $N_2/Ru(001)$  в области  $\pi$ -резонанса при возбуждении пучком фотонов с полушириной 150 мэВ [17], и схема перестройки молекулярных орбиталей при адсорбции  $N_2$  на подложке.

Адсорбция молекулы  $N_2$  на металлической подложке приводит к появлению дублета в поглощении  $1s \rightarrow 2p\pi^*$  и становится возможным различить N1s-поглощение внутреннего и внешнего атома, используя линейную поляризацию синхротронного излучения и однозначную ориентацию молекулярных  $\pi$ -орбиталей относительно подложки. Гибридизация  $N2p\pi$  и  $Ni3d\pi$  орбиталей системы N-N-Ni, образующихся при адсорбции, приводит к формированию системы связывающих и антисвязывающих орбиталей (рис. 3(б)) [18], поэтому можно предположить принципиальную возможность управляемой диссоциации молекулярных связей при формировании конечного состояния с электроном в антисвязывающей орбитали или с дыркой в связывающей. Спектры на рис. 3(а) состоят из двух компонент, которые отстоят энергетически на 0,7 эВ друг от друга. Для случая  $N_2/Ni(100)$ , подобные бимодальные кривые фотопоглощения были получены и объяснены различными резонансными энергиями для внешнего (ориентированного к вакууму) и внутреннего (близкого к подложке) атомов азота, то есть вырождение двух  $[N1s]\pi^*$  состояний снимается нарушением симметрии, вызываемым хе-

мосорбцией, при этом компонента с более высокой энергией возбуждения принадлежит внутренним N-атомам [18]. ПВ-спектры подтверждают данные, полученные для  $N_2/Ru(001)$  методом электронной спектроскопии как для Ru, так и для Ni [15].

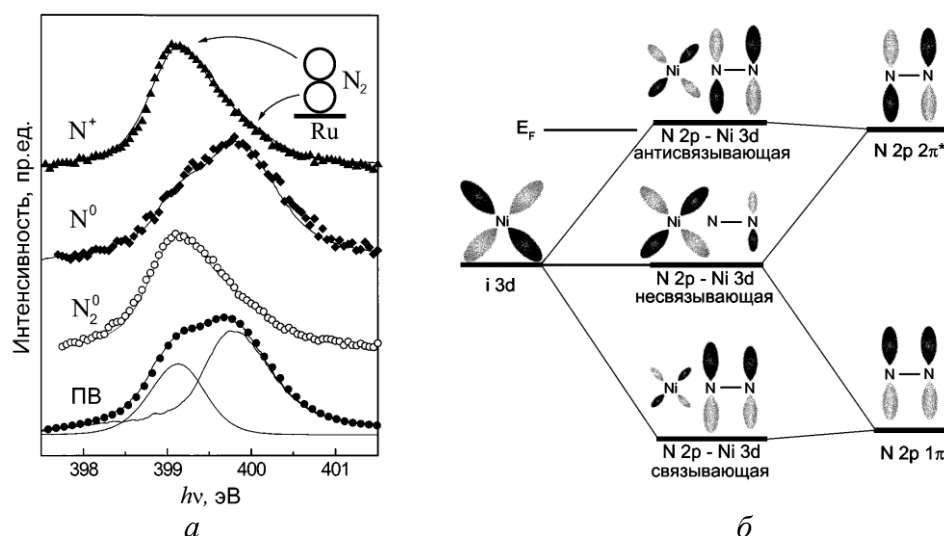


Рисунок 3 – Десорбция фрагментов от  $N_2/Ru(001)$ :

*a* – спектры парциального выхода (ПВ) электронов и десорбции  $N^+$ ,  $N^0$  и  $N_2^0$  при фотовозбуждении в области  $\pi$ -резонанса,

*б* – схема формирования связей в  $N-N-Ni$  системе из  $N2p\pi$  и  $Ni3d\pi$  орбиталей

Оказалось, что бимодальное поведение демонстрирует не только фотопоглощение, но также и спектры фотостимулированной десорбции, и что соотношение спектральных компонент при возбуждении внешнего или внутреннего атомов N различно в спектрах десорбции различных продуктов реакции. Из рис. 3(а) следует, что возбуждение внешнего N-атома стимулирует главным образом десорбцию  $N_2^0$  и  $N^+$ , в то время как  $N^0$  атомы десорбируют преимущественно при возбуждении внутреннего N-атома, что укладывается в модель [18], которая учитывает взаимодействие двух атомов азота и ближайшего атома металла, образующих систему трех  $\pi$ -орбиталей.  $1\pi$ -орбиталь является связывающей молекулярной орбиталью. Двухдырочное состояние в ней эффективно диссоциирует азотную молекулу, в особенности, если рассмотреть дополнительный перенос заряда в энергетически более высокую антисвязывающую  $\pi$ -орбиталь. Это объясняет большой  $N^0$  сигнал для селективного возбуждения внутреннего атома N, в то время как большинство распадающихся состояний при внешнем возбуждении оставляет внутримолекулярную связь неповрежденной.

Особым случаем модификации молекулярных криокристаллических пленок возбуждением внутриатомных электронных оболочек является явление сверхбыстрой десорбции. Сверхбыстрая фотодиссоциация и фотодесорбция, то есть разрыв связи, который происходит в течение времени жизни возбужденного состояния, постоянно привлекают интерес исследователей с тех пор, как это явление было экспериментально обнаружено при возбуждении  $[Br3d]4p\sigma^*$  состояний HBr [19]. Хотя процесс сверхбыстрой диссоциации также был обнаружен и в не-водородосодержащих веществах, например для  $O_2$  и  $N_2$ , однако гидриды галогенов, аммиак и бензол являются основными объектами для исследований этого явления [15]. Для этих молекул существуют антисвязывающие орбитали  $[ядро]\sigma^*$ , которые эффективно стимулируют диссоциацию, разрывая связь атома H с молекулой. Такие  $[ядро]\sigma^*$ -состояния проявляются в спектрах фотопо-

глощения или в спектрах потерь энергии электронов как широкие, но интенсивные максимумы без малейших следов колебательной структуры.

Для N1s/O1s возбуждений воды и аммиака ситуация менее понятна. Согласно различным теоретическим расчетам нижайшие возбужденные состояния имеют смешанный антисвязывающий  $\sigma^*$  и ридберговский характер. Сверхбыстрая диссоциация на  $\text{H}_2\text{N}^*$  и H; и  $\text{HO}^*$  и H возможна для [N1s]4a<sub>1</sub> и [O1s]4a<sub>1</sub> возбуждений  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , соответственно. В исследовании фотоионизации с высоким разрешением изолированных молекул воды вывод о существовании фрагментации в нейтральные H атомы при [O1s]4a<sub>1</sub> возбуждении был сделан на основе анализа результатов измерений методом совпадений выхода ионов различных масс [20]. При этом было показано, что количество ионов водорода, которое было обнаружено при возбуждении в [O1s]4a<sub>1</sub>-резонанс, было слишком мало, чтобы объяснить все возможные каналы распада, и что недостающая часть должна была быть испущена в виде нейтральных атомов водорода. Прямые измерения спектров десорбции нейтралей были впервые проведены нами с использованием криогенного квадрупольного масс-спектрометрического детектора [12]. Были зарегистрированы ФСД-спектры нейтральных молекулярных фрагментов  $\text{NH}_3^0$ ,  $\text{NH}_2^0$ ,  $\text{NH}^0$ ,  $\text{H}_2\text{O}^0$ ,  $\text{OH}^0$ ,  $\text{H}_2^0$  и  $\text{H}^0$  при фотовозбуждении многослойных (10 слоев) конденсированных на монокристаллической подложке Ru(001) молекулярных пленок  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$  в область O1s и N1s переходов в K-оболочках кислорода и азота (рис. 4, 5).

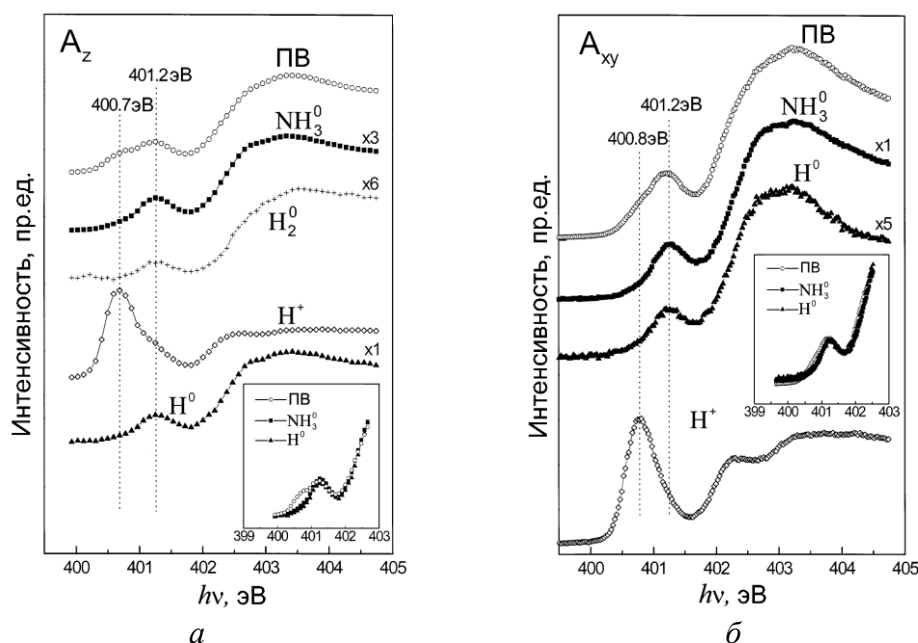


Рисунок 4 – Спектры фотодесорбции ионов и нейтралей от криокристаллической пленки  $\text{NH}_3/\text{Ru}(001)$  при N1s возбуждении:

*a* – для  $A_z$  поляризации, *б* – для  $A_{xy}$  поляризации

Одновременно измерялись ПВ-спектры фотоэлектронов. Форма ПВ-спектров и спектров выхода  $\text{H}^+$  хорошо воспроизводит аналогичные спектры, измеренные ранее, в том числе объёмно-поверхностное расщепление [N1s]4a<sub>1</sub>-пики (400,7/400,8 эВ для поверхностной компоненты и 401,2 эВ – для объёмной). Хорошо различимо усиление выхода  $\text{H}^+$  при возбуждении поверхностных [N1s]4a<sub>1</sub> возбуждений, в отличие от, скажем, ПВ-спектров фотоэлектронов, который также проявляет дублетную (поверхность-объём) структуру (рис. 4(а)). С другой стороны, выход нейтралей  $\text{H}^0$ ,  $\text{H}_2^0$  и  $\text{NH}_3^0$  не уси-

ливаются при возбуждении  $[N1s]4a_1$  состояний поверхностных молекул. Спектры выхода нейтралей  $H^0$ ,  $H_2^0$  и  $NH_3^0$  повторяют ПВ-спектр в области объёмных возбуждений и даже ослаблены в области поверхностных возбуждений (вставки к рис. 4). Спектры десорбции ионов и нейтралей для случая конденсированных пленок  $H_2O$  при фотовозбуждении в область  $O1s$  состояний атома кислорода демонстрируют аналогичное поведение (рис. 5). Также как и для  $NH_3$ , наблюдается сильное усиление выхода  $H^+$  для тех возбуждений, которые могли бы инициировать сверхбыструю диссоциацию,  $[O1s]4a_1$  для  $A_z$  и  $[O1s]2b_2$  для  $A_{xy}$  поляризации. Но существенного увеличения выхода десорбции  $H^0$  в диапазоне энергий, где происходит значительный рост выхода протонов, не наблюдается и в данном случае.

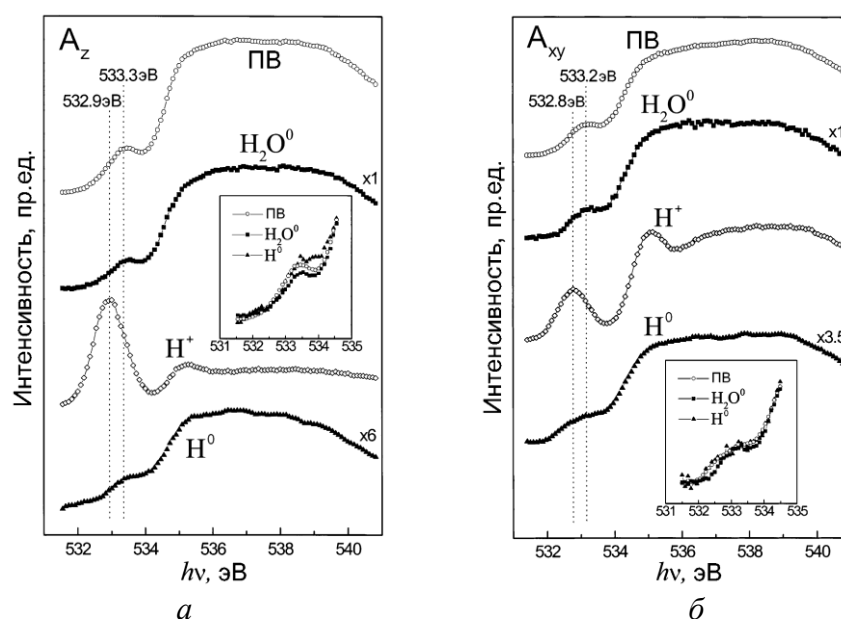


Рисунок 5 – Спектры фотодесорбции ионов и нейтралей от криокристаллической пленки  $H_2O/Ru(001)$  при  $O1s$  возбуждении: *a* – для  $A_z$  поляризации, *б* – для  $A_{xy}$  поляризации

Полученные результаты демонстрируют противоположную тенденцию по сравнению с данными, полученными от изолированных молекул в газовой фазе. Для изолированных молекул процессы сверхбыстрой диссоциации уменьшают выход  $H^+$ , но увеличивают выход  $H^0$ , в то время как для конденсированных пленок выход  $H^+$  усиливается, а роста  $H^0$  не наблюдается. Мы объясняем это различие в процессах диссоциации молекул в газовой фазе и в конденсированной пленке матричным эффектом, который заключается в исходной поляризации молекулярной орбитали на поверхности пленки и снижении барьера к делокализации резонансного электрона в матрицу. После распада дырки в  $K$ -оболочке атом водорода еще достаточно близок к матрице, чтобы произошел эффективный перенос заряда, и образовался ион  $H^+$ . Такая исходная поляризация атомов водорода, которые затем покидают поверхность пленки, должна даже усиливать фотостимулированную десорбцию ионов  $H^+$ . Главный канал молекулярной диссоциации в газовой фазе – сверхбыстрая диссоциация и испускание нейтральных атомов водорода – подавлен в случае конденсированной фазы.

**Выводы.** Таким образом, спектры десорбции нейтралей молекулярных пленок  $CO$  и  $N_2$  повторяют спектр фотопоглощения, в то время как интенсивность ФСД-спектров ионов коррелирует с кратностью дырочных состояний, возбуждаемых в  $K$ -оболочке. Для системы  $N_2/Ru$  экспериментально обнаружена селективность процессов



разрыва внутримолекулярной связи или связи металл-молекула в случае десорбции, стимулированной созданием дырки в *K*-оболочке азота (переход  $N1s \rightarrow 2p\pi^*$ ). Возбуждение внутреннего атома стимулирует десорбцию нейтрального  $N^0$ , а возбуждение внешнего атома стимулирует десорбцию нейтральной молекулы  $N_2$ . Исследование выхода десорбции нейтральных фрагментов молекул  $H_2O$  и  $NH_3$ , адсорбированных на монокристаллическом Ru показали, что в отличие от случая свободных молекул в системе металл-адсорбат не реализуется механизм сверхбыстрой диссоциации молекул.

### Литература

1. Огурцов А.Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 1. Локализация электронных возбуждений и подпороговое дефектообразование // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2005. – №4. – С. 66–75.
2. Огурцов А.Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 2. Неупругие процессы, индуцированные ридберговскими состояниями // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2006. – №1. – С. 61–70.
3. Огурцов А.Н., Близнюк О.Н. Радиационные нанотехнологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 3. Рекомбинационные механизмы // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2006. – №3. – С. 47–56.
4. Огурцов А.Н. Радиационные технологии модификации модельных кристаллов электронными возбуждениями: 4. Десорбция атомарных криокристаллов // *Інтегровані технології та енергозбереження*. – 2008. – №1. – С. 23–32.
5. Огурцов А.Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах: 1. Католюминесцентная спектроскопия / *Вестник НТУ "ХПИ"*. – 2005. – №52. – С. 51–64.
6. Огурцов А.Н. Экспериментальные аналитические методы исследования подпороговых радиационно-индуцированных процессов в криокристаллах: 2. Фотолуминесцентная спектроскопия с временным разрешением / *Вестник НТУ "ХПИ"*. – 2006. – №11. – С. 39–48.
7. Itoh N., Stoneham A.M. *Materials Modification by Electronic Excitation*. – Cambridge: Cambridge University Press, 2001. – 520 p.
8. Ogurtsov A.N. *Advances in Spectroscopy of Subthreshold Inelastic Radiation-Induced Processes in Cryocrystals / Spectroscopy of Emerging Materials*. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004. – P. 45–56.
9. Feulner P., Menzel D. Electronically stimulated desorption of neutrals and ions from adsorbed and condensed layers / *Laser spectroscopy and photochemistry on metal surfaces*. – London: World Scientific. – 1995. – P. 627–684.
10. Tanaka K., Sako E.O., Ikenaga E., Isari K., Sadar S.A., Wada S., Sekitani T., Mase K., Ueno N. Control of chemical reactions by core excitations // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* – 2001. – V. 119, № 2. – P. 255–266.
11. Föhlisch A., Feulner P., Hennies F., Fink A., Menzel D., Sanchez-Portal D., Echenique P.M., Wurth W. Direct observation of electron dynamics in the attosecond domain // *Nature*. – 2005. – V. 436, № 7049. – P. 373–376.
12. Romberg R., Frigo S.P., Ogurtsov A., Feulner P., Menzel D. Photon stimulated desorption of neutral hydrogen atoms from condensed water and ammonia by resonant  $O1s$  and

N1s excitation: search for the signature of ultrafast bond breaking // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 451, № 1. – P. 116–123.

13. Feulner P., Romberg R., Frigo S.P., Weimar R., Gsell M., Ogurtsov A., Menzel D. Recent progress in the investigation of core hole-induced photon stimulated desorption from adsorbates: excitation site-dependent bond breaking, and charge rearrangement // *Surf. Sci.* – 2000. – V. 451, № 1. – P. 41–52.

14. Shigemasa E., Hayaishi T., Sasaki T., Yagishita A. Symmetry-resolved C and O k-shell photoabsorption spectra of free CO molecules // *Phys. Rev. A.* – 1993. – V. 47, № 3. – P. 1824–1829.

15. Romberg R. Photochemie von Kondensaten und Chemisorbaten nach Innerschalen-Anregung: Dis. Dokt. Naturwissenschaften. – München: Technische Universität, 2001. – 190 p.

16. Årneberg R., Agren H., Müller J., Manne R. Multielectron transitions in the K-shell electron energy loss spectrum of N<sub>2</sub> // *Chem. Phys. Lett.* – 1982. – V. 91, № 5. – P. 362–366.

17. Romberg R., Heckmair N., Frigo S. P., Ogurtsov A., Menzel D., Feulner P. Atom-selective bond breaking in a chemisorbed homonuclear molecule induced by core excitation: N<sub>2</sub>/Ru(001) // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 84, № 2. – P. 374–377.

18. Bennich P., Wiell T., Karis O., Weinelt M., Wassdahl N., Nilsson A., Nyberg M., Pettersson L.G.M., Stohr J., Samant M. Nature of the surface chemical bond in N<sub>2</sub> on Ni(100) studied by x-ray-emission spectroscopy and ab initio calculations // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57, № 15. – P. 9274–9284.

19. Morin P., Nenner I. Atomic autoionization following very fast dissociation of core-excited HBr // *Phys. Rev. Lett.* – 1986. – V. 56, № 18. – P. 1913–1916.

20. Piancastelli M.N., Hempelmann A., Heiser F., Gessner O., Rudel A., Becker U. Resonant photofragmentation of water at the oxygen K edge by high-resolution ion-yield spectroscopy // *Phys. Rev. A.* – 1999. – V. 59, № 1. – P. 300–306.

УДК 538.95, 543.068.5, 544.542

Огурцов О.М.

## **РАДІАЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ МОДЕЛЬНИХ КРИСТАЛІВ ЕЛЕКТРОННИМИ ЗБУДЖЕННЯМИ:**

### **5. МОДИФІКАЦІЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ КРІОКРИСТАЛІЧНИХ ПЛІВОК ЗБУДЖЕННЯМ ВНУТРІАТОМНИХ ЕЛЕКТРОННИХ ОБОЛОНОК**

Фотостимульована десорбція нейтральних та заряджених молекул та молекулярних фрагментів була досліджена методами мас-спектрометрії та фотоелектронної спектроскопії. Із застосуванням оригінального детектора нейтралей були визначені електронні стани, що стимулюють десорбцію з кріоплівки CO, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O та NH<sub>3</sub>, виявлена селективність десорбції при фотозбудженні різних атомів молекули N<sub>2</sub>, показана відсутність надшвидкої десорбції у системах H<sub>2</sub>O/Ru і NH<sub>3</sub>/Ru, що дозволяє здійснювати керовану фотомодифікацію поверхні кристалів.

*стаття надійшла до редакції 18.12.2008 р.*